

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



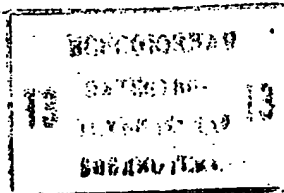
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1085991** **A**

3(51) C 08 G 75/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3507846/23-05

(22) 03.11.82

(46) 15.04.84. Бюл. № 14

(72) И.М. Толчинский, Л.А. Широкова,  
О.А. Козлов, А.В. Пирогов, Г.Н. Шкروب,  
С.К. Крашенинников и А.А. Константи-  
нов

(71) Институт нефтехимического син-  
теза им. А.В. Топчиева и Специальное  
конструкторское бюро Института  
нефтехимического синтеза им. А.В. Топ-  
чиева

(53) 678.684.02(088.8)

(56) 1. Патент Великобритании  
№ 1042149, кл. C 3 P, опублик. 1966.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИТИГРАНОВ  
полимеризацией пропиленсульфида  
или сополимеризацией его с этилен-  
сульфидом и аллилтиоглицидиловым  
эфиром в среде углеводородного раст-  
ворителя в присутствии в качестве ка-  
тализатора кадмий-бис-аллилмеркаптида  
при перемешивании реакционной массы,  
отличающийся тем, что,  
с целью улучшения физико-механичес-  
ких свойств полимеров и их вулкани-  
затов, перемешивание осуществляют  
коаксиальными цилиндрами при сдвиго-  
вом течении смеси.

(19) **SU** (11) **1085991** **A**

Изобретение относится к технологии получения полнотириранов и может быть использовано в химической промышленности, а вулканизаты полимеров, обладающие высокой маслостойкостью и низкой газопроницаемостью — для изготовления рукавов и баков для нефтепродуктов, прокладок и т.п.

Известен способ получения полнотириранов полимеризацией пропиленсульфида или сополимеризацией его с этиленсульфидом и аллилтиоглицидиловым эфиром в среде углеводородного растворителя в присутствии в качестве катализатора кадмий-бис-аллилмеркаптида при перемешивании реакционной массы. Согласно этому способу катализатор и смесь мономеров загружают в обычный цилиндрический реактор, перемешивание в котором производят с помощью встряхивающего устройства [1].

Недостатком этого способа является невозможность непрерывного слежения за реакцией полимеризации. Периодический отбор проб вискозиметром, встроенным в реактор, дает запаздывающую информацию, что сопряжено с неудовлетворительной воспроизводимостью операций и, как следствие, приводит к получению продукта с низкой степенью кристалличности и неудовлетворительными физико-механическими свойствами полимеров и их вулканизатов.

Цель изобретения — улучшение физико-механических свойств полимеров и их вулканизатов.

Цель достигается тем, что согласно способу получения полнотириранов полимеризацией пропиленсульфида или сополимеризацией его с этиленсульфидом и аллилтиоглицидиловым эфиром в среде углеводородного растворителя в присутствии в качестве катализатора кадмий-бис-аллилмеркаптида при перемешивании реакционной массы перемешивание осуществляют коаксиальными цилиндрами при сдвиговом течении смеси.

Сущность способа заключается в следующем.

Неподвижный реактор монтируют из двух коаксиальных цилиндров на общем дне. В образованную кольцевую емкость загружают реакционную смесь. Затем вращающийся третий коаксиальный цилиндр погружают в узкий кольцевой зазор между двумя неподвиж-

ными цилиндрами. Расстояние между нижней гранью вращающегося цилиндра и дном составляет несколько миллиметров. Третий коаксиальный цилиндр приводит во вращение электродвигателем с полрой осью, благодаря которому поддерживается линейная зависимость крутящего момента сил от приложенного к обмотке управления двигателя электрического напряжения. Величину напряжения сдвига определяют крутящим моментом электродвигателя и геометрическими размерами кольцевого рабочего узла, в котором проводят реакцию полимеризации. Крутящий момент задают напряжением питания двигателя. Период вращения ротора, которым является третий коаксиальный цилиндр, погруженный в зазор между двумя неподвижными цилиндрами, измеряют фотодиодным датчиком импульсов периода вращения. Регистрацию импульсов в цифровом виде осуществляют частотомером и транскриптором с электроуправляемой цифровпечатывающей машиной. Определяемые скорости сдвига потока позволяют описать макрокинетику полимеризации.

Опыты проводят при 20–50°C (желательно при 30°C) и атмосферном давлении. Начальное напряжение на клеммах электродвигателя 2 В. После загрузки мономеров в массу (или в растворителе) и катализатора в реактор последний термостатируют и проводят операцию в заданном режиме.

**Пример 1.** Полимеризация пропиленсульфида (ПС) под влиянием кадмий-бис-аллилмеркаптида (КБАМ) в среде углеводородного растворителя — толуола.

ПС 14,8 г ~15 мл

Толуол 85 мл

Загрузка (всего 100 мл раствора)

Концентрация ПС в толуоле 2 моль/л  
концентрация КБАМ 1 вес.%, считая на ПС (на 100 мл раствора берут 0,148 г КБАМ). В реактор емкостью 150 мл загружают 50 мл реакционного раствора. Температура в воздушном ультратермостате 30°C. Напряжение питания электродвигателя 2 В. Время одного оборота ротора реактора — холостой ход — 0,349 с. Динамическая вязкость толуола при 30°C 0,457 Пз.

В таблице приведены данные зависимости вязкости реакционной смеси при 30 С от времени реакции.

Время, мин	Динами- ческая вязкость, Пз	Характе- ристи- ческая вязкость, дл./г	Средневяз- костная молекуляр- ная масса $M_n \cdot 10^{-3}$
15	0,38	0,075	10
35	0,49	0,104	10,2
55	0,87	0,212	25
75	1,34	0,315	40
95	1,75	0,40	55
115	2,07	0,45	63
135	2,33	-	-
155	2,40	0,56	80
175	2,40	0,56	80
195	2,39	-	-
215	2,30	0,53	75
255	2,30	0,53	75

\* $M_n$  - средневязкостные молекулярной массы полипропиленсульфида (ППС), вычисленные по уравнению Эскина  $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,86}$  (бензол, 20°C).

Параллельный опыт синтеза ППС, проведенный в реакторе с магнитной мешалкой, показывает почти полное совпадение значений молекулярной массы за период 255 мин - 68000. Рентгенограммы образцов ППС, полученных в реакторе с коаксиальными цилиндрами, показывают более высокую степень кристалличности, чем образцы ППС, синтезированные в реакторе с магнитной мешалкой.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образца, полученного в реакторе с коаксиальными цилиндрами, дает один эндотермический эффект плавления при 58-60°C; тогда как образец, полученный в реакторе с магнитной мешалкой, оказывает весьма широкий пик при 50°C, что свидетельствует о его более низкой степени кристалличности.

Пример 2. Полимеризация ПС на "живых" цепях ППС. Реакционный раствор, приготовленный для примера 1, хранят в течение 14 сут в количестве 50 мл при комнатной температуре в конической колбе с пришлифованной пробкой. Добавляют к частично запolyмеризованному раствору 7,5 мл ПС и из разбавленного раствора 50 мл загружают в реактор с коаксиальными цилиндрами. Температуру поддерживают на уровне  $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Начальное напряжение питания электродвигателя 2 В. Продолжительность опыта 270 мин. Начальная вязкость 0,022 Пз, конечная 2 Пз. Степень конверсии 93 вес.%, т.е. глубина превращения такова, что рост цепи должен контролироваться диффузией. Несмотря на это, как и в примере 1, рентгенограммы и ДТА показывают более высокие показатели качества продукта, полученного в реакторе с перемешиванием коаксиальным цилиндром, чем в обычном.

Пример 3. Параллельный опыт полимеризации ПС в двух реакторах:

- а) с коаксиальными цилиндрами,
- в) в пробирке, установленной на встряхивающем устройстве.

Состав реакционной смеси

КВАМ 0,148 г

ПС 14,8 г

Толуол 85 мл

50 мл раствора загружают в коаксиальный реактор и ведут опыт в течение 360 мин при 30°C. Остальные 50 мл раствора загружают в герметически закрытую пробирку и при 30°C встряхивают на аппарате в течение 360 мин. Конечная вязкость продуктов в обоих реакторах около 6 Пз, но рентгенограммы показывают, что кристалличность продукта, полученного в коаксиальном реакторе, выше, чем кристалличность продукта, полученного в пробирке.

Пример 4. Получение трехкомпонентного вулканизуемого эластомера. Характеристика мономеров. Этиленсульфид (ЭС) - подвижная бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. Мол. масса 60, температура кипения 55-56°C,  $d_4^{20} = 1,012$ ,  $n_D^{20} = 1,4940$ . Хроматограмма показывает, что основного продукта 99,4%. ПС - бесцветная жидкость с резким запахом. Мол. масса 74, температура кипения 74-76 C/755 мм рт.ст.,  $d_4^{20} = 0,956$ ,  $n_D^{20} = 1,4753$ . Хроматограмма показыва-

ет, что основного продукта 99,8%. Аллилтиоглицидный эфир (АТГЭ) - густая жидкость с резким запахом, действует на слизистые оболочки весьма агрессивно. Мол.масса 130, температура кипения 47,5-48°C/2 мм рт.ст. или 190-195°C/760 мм рт.ст.,  $d_4^{14}=1,07$ ,  $n_D^{20}=1,4920$ . Растворитель - толуол, мол. масса 92, т.кип. 110°C,  $d_4^{20}=0,87$ ,  $n_D^{20}=1,497$ .

КБАМ получают следующим образом.

К аллилмеркаптану прикапывают раствор ацетата кадмия в метаноле. выпадающий осадок промывают серным эфиром и хранят в замкнутом стеклянном сосуде в атмосфере аргона, исключают воздействие света. Катализатор КБАМ - белый порошок, растворяющийся в процессе полимеризации в мономере с образованием прозрачного раствора. ЭС и ПС получают соответственно из этиленкарбоната и пропиленкарбоната путем добавления к ним роданида калия. Синтезированные ЭС и ПС освобождают от следов влаги и двуокиси углерода над цеолитом, перегоняют над гидридом калия. Роданид калия сушат при 160°C. Аллилтиоглицидный эфир синтезируют из аллилового спирта и этилхлоргидрина в присутствии четыреххлористого олова, трехчленный цикл замыкают щелочью с последующей заменой атома кислорода атомом серы. Проведение опыта. Готовят мономерную смесь следующего состава, м.д. (все-го 1,00):

ПС	0,672
ЭС	0,266
АТГЭ	0,062

К указанной смеси мономеров добавляют 1 мас.% КБАМ, считая на массу смеси мономеров, а также растворитель - толуол, объем которого превышает в 5-6 раз объем реакционной смеси (точней на каждый 15 объемов последней - 85 объемов растворителя). Раствор перемешивают до полного растворения катализатора в коаксиальном реакторе, находящемся в термостате при 30°C. Задают начальное напряжение питания электродвигателя 2 В. Включают запись продолжительности одного оборота ротора реактора. Через 6 ч, в течение которых непрерывно производят запись интенсивности нарастания вязкости, операцию заканчивают, прибор выключают и оставляют до следующего утра для "созревания" продукта. На следую-

щий день содержимое реактора выгружают в емкость с 10-кратным избытком охлажденного метанола. Высаженный из ротора метанолом полимер отделяют от растворителя и спирта, сушат под вакуумом при 25-30°C и взвешивают. Выход продукта 90-93 мас.% вязкость,  $\eta$ , Пз:

	при 30°C	40°C	61,5°C
	741852	146824	29950

мол. масса ~70000

Трёхкомпонентный эластомер до вулканизации анализируют на содержание гомополимеров следующим образом: небольшой образец продукта растворяют в бензоле и хлороформе для выяснения присутствия гомополимера этиленсульфида, который не растворим в этих растворителях. Если образец растворяется полностью - гомополимера ЭС нет.

Для определения наличия гомополимера ПС применяют метод турбидиметрического титрования. При титровании образца эластомера получают мономодальные кривые, что однозначно указывает на отсутствие гомополимера ПС.

Наличие кратных связей в эластомере, необходимых для завершающей стадии - вулканизации, проверяют ИК-спектром на присутствие полосы поглощения при 1640 см<sup>-1</sup>.

Вулканизацию проводят на вальцах при 140°C.

Состав ненаполненного вулканизата эластомера по примеру 4 следующий, мас.ч.:

Эластомер	100
Сера	0,3
Ускоритель (тетраэтилтиурамдисульфид)	0,3
Окись цинка (активатор)	1
Стеариновая кислота	1
Антиокислитель (фенил-2-нафтил-амин)	0,2
Физико-химические свойства вулканизата	
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	80-110

Относительное  
удлинение  
при разрыве, % 195-250  
Остаточное  
удлинение, % 9,3-12  
Набухаемость  
в бензине  
за 24 ч, % 2,8-3  
Набухаемость  
в маслах  
"- -, % 0,8-2,8

Константа  
проницаемости  
по азоту 25°C,  
2 ат, см<sup>3</sup>/ат.см<sup>2</sup>.с  $1,65-2,35 \cdot 10^{-9}$   
5 Как следует из примеров, предлагаемый способ в сравнении с известными позволяет получать полимеры с более высокой кристалличностью и, как следствие, улучшить физико-механические свойства полимеров и вулканизатов на его основе.  
10

Редактор М.Келемеш	Составитель А.Горячев Техред Т.Фанта	Корректор С.Шекмар
Заказ 2169/24	Тираж 469	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4		